

东沟特大型钼矿床矿石物质组成及选矿新工艺

付治国¹, 李济营¹, 瓮纪昌^{1,2}, 靳拥护¹

(1 河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院, 河南 许昌 461000; 2 中国地质大学, 北京 100083)

摘要:通过对河南汝阳东沟特大型钼矿床矿石物质组成及选矿新工艺的论证评价, 揭示了该矿床物质成分的复杂性及选矿性能, 得出以下认识: 1) 赋矿岩石以碳酸盐与铝硅酸盐为主要组分, 受后期构造热液影响, 矿石破裂变形、扭曲以及交代现象十分普遍, 因而矿石具多种复杂结构, 这些因素可对矿石的选矿性产生严重影响; 2) 对选矿方案给予多方面论证, 找出了矿石技术加工的难点及影响因素, 并在选别过程中给予了充分考虑; 3) 可浮性试验, 找出脉石矿物上浮所需时间及与目的矿物之间的关系; 4) 粗选试验, 从七个方面对目的矿物的捕收剂及其用量和添加地点、磨段细度、脱泥考察、石英和硅酸钠用量等都进行了全面试验, 并找出各方面适应矿石物质组成和选矿性能的契合点, 给出了一系列参数作为依据; 5) 钼精选试验, 分别进行了再磨细度、抑制剂种类、全开路和浮选闭路流程等四方面试验, 使最终产品的选别指标满足国家标准。结论: 浮选使用 70% - 200 目, 再磨设置在 83.5% - 400 目条件下, 选用磷诺克斯与巯基乙酸钠配合, 有效地抑制了黄铜矿、方铅矿等硫化物杂质的混入, 再次精选获得钼精矿品位 51.08%, 钼回收率 84.24%, 达 GB3200—82 特级品标准。

关键词:钼矿床; 矿石; 物质组成; 选矿; 评价中图分类号: TD164⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-2602(2006)01-0015-05

THE ORE SUBSTANCE COMPOSITION AND THE NEW DRESSING TECHNOLOGY
OF DONGGOU OVERSIZE MOLYBDENUM DEPOSITFU Zhi-guo¹, LI Ji-ying¹, WENG Ji-chang^{1,2}, JIN Yong-hu¹

(1 No. 2 Geoexploration Party of Henan Bureau of Geoexploration and Mineral Development, Xuchang 461000, Henan, China; 2 China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract: By demonstrating and evaluating the ore substance composition and new dressing technology of Ruyang Donggou oversize Mo deposit, Henan province, the componential complexity of deposit substance and the ore dressing performance are expounded, understanding is as follow, 1) The host rock's mostly content is the aluminosilicate. Endure anaphase construct hot liquid influence, the ore breaks, deformation and distortion phenomenon very widespread, as a result the ore has various complex fabric, these factors can produce serious influence to the ore dressing performance; 2) Give various argument to the ore dressing project, found out the rub and the influence factor of the ore process technique, and gave full consideration in selective process; 3) Float performance experiment, find out the gangue mineral to float up needs time and the relation between the purpose mineral; 4) The roughing experiment, from seven aspects carry through overall experiment, to the purpose mineral, about the promoter and its dosage, accession spot, grind sect fineness, molt review, quartz, sodium silicate and its dosage etc, and find out the unite point of the apiece facet to adapt the mineral substance compose and ore dressing performance, give a series of parameter conduct and actions according; 5) Mo choiceness experiment, separate processed from four aspects, the whet again fineness, depressor category, openning road and floatation closed circuit process etc. making finally production's selective target fulfil the nation standard. Conclusion: Floatation use the condition of 70% - 200 eyes, whet again intercalate 83.5% - 400 eyes, choose Phosphor-knox and the Sodkum thioglycollate concert, availably restrain the chalcopyrite, galena etc. the sulphide impurity interfuse, again choiceness acquire Mo grade 51.08%, the Mo rate of recovery 84.24%, it reaches GB3200-82 article standard prescribe special class production.

Key words: molybdenum deposit; ore; substance compose; ore dressing; evaluate

河南省汝阳县东沟特大型钼矿床, 是继 80 年代前期于东秦岭—大别山钼成矿带发现栾川南泥湖钼

矿床之后, 国内发现并探明的第六个特大型钼矿床, 其钼金属资源量规模在全国位居第四。它的发现, 对我国今后数十年钼矿产业的运行和发展将产生深远影响。

收稿日期: 2005-11-22

作者简介: 付治国(1956-), 男, 学士, 地质工程师。

该矿床的物质组成及矿石选矿性能,经北京矿冶研究总院及西北有色地质研究所进行详细试验研究,证实为单一钼矿床,但其物质组成较复杂,需经一系列复杂的选矿工艺流程,才能将目的金属矿物辉钼矿大部分回收,使精矿品级达到国标,从而使矿床广泛的开发利用成为可能。

1 矿石工艺学研究

东沟钼矿床与陕西金堆城、河南栾川上房沟、三道庄、南泥湖四个特大型钼矿床同属一个成矿带。东沟钼矿床赋矿岩石为中元古界长城系熊耳群鸡蛋坪组一套旋回清楚的火山喷发岩系,矿床产于晚侏罗一早白垩纪,即燕山晚期花岗斑岩的外接触带,矿石自然类型属岩浆期后热液贯入的细脉—细脉浸染状矿石,矿床的成因类型属斑岩型钼矿床。

矿床赋矿岩石是以硅酸盐和铝硅酸盐为主,同时含有一定数量的滑石、方解石和萤石等,还有一定数量的硅质物。总而言之,有用钼矿矿石的物质组成相对较复杂,选矿难度偏大。

1.1 矿石物质组成

原矿中主要金属矿物为辉钼矿、磁铁矿、钛铁矿、赤铁矿、黄铁矿等,其次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、褐铁矿等;主要脉石矿物为石英、长石、角闪石、黑云母、绢云母,其次为方解石、绿泥石、萤石、滑石等。

1.1.2 主要有用矿物的嵌布特征

辉钼矿(MoS_2)呈粗、中、细粒、片状集合体不均匀嵌布在脉石矿物或近脉裂隙中,少量呈微细粒片状浸染在脉石矿物中。能谱分析表明,辉钼矿是由Mo、S组成(图1)

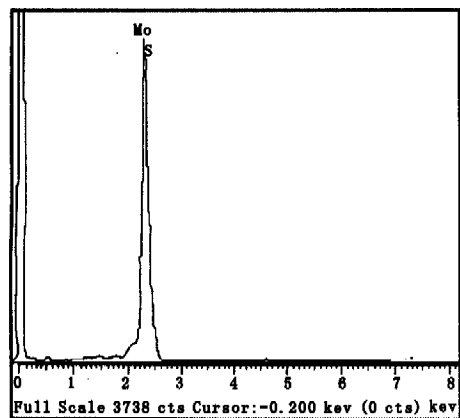


图1 原矿中辉钼矿的X射线能谱

总体上辉钼矿嵌布粒度较细,最大粒度为0.2 mm,多数为0.01~0.1 mm之间,呈浸染状嵌布在脉石矿物中。其余的磁铁矿多呈自形、半自形晶粒,

黄铁矿呈粗粒自形状,赤铁矿多呈半假像嵌布于脉石矿物中。

1.1.3 辉钼矿的形态特征及粒度分析

1)形态特征:多呈片状、板条状、针柱状、片状集合体状,由于辉钼矿质地较软,可以见到挠曲现象。

2)粒度分析:为了进一步研究辉钼矿在矿石中的粒度分布情况,在显微镜下利用面测法对辉钼矿的粒度进行了系统测定,并详细地做了统计分析,其结果见图2。由图上可以看出,0.64~0.32 mm

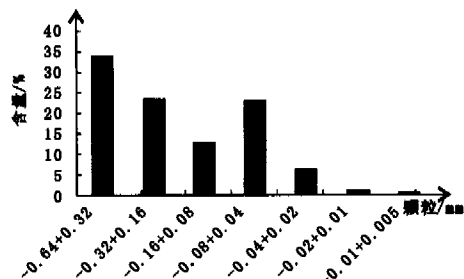


图2 辉钼矿粒级变化趋势图

这个粒级范围内含量最多,达33.82%,其余各粒级均有,说明有用矿物颗粒大小及分布是不均匀的。

1.1.4 矿石的结构构造

1)矿石结构:片状与自形、半自形晶粒结构为主,尚有交代环边与交代残余结构。

2)矿石构造:细脉与细脉浸染状为主,尚有条带状构造与气孔构造。

1.2 试验矿石综合评价

1.2.1 钼矿床储量大最具经济价值

辉钼矿为最主要的可回收矿物,其它矿物均达不到回收标准。由于东沟钼矿床资源量规模达超大型,从而提升了钼的经济价值。

1.2.2 难选因素浅析

1)辉钼矿因鳞片状结构及天然疏水性好而成为易选矿石,然而在成矿过程中,由于外力,二次析出即二次成矿以及其它作用而使矿石结构构造复杂化,甚至导致某些辉钼矿的性质发生一些变化造成难选,如压碎、胶状及揉皱构造,均促成辉钼矿晶形发生破裂、扭曲而促成其难选。

2)矿液二次析出成矿而形成辉钼矿呈星点状构造、蠕虫状构造及乳滴状构造等,与脉石矿物之间的关系非常密切,并且常被包裹在脉石矿物中,很难解离出来,难以回收而造成目的金属损失。

3)薄膜状结构的辉钼矿性软,磨矿过程中很容易过粉碎造成损失。

1.2.3 目的金属矿物回收技术的改进方向

虽然试验矿石选别比较困难,其选别回收技术应着重以下几方面研究:首先,由于辉钼矿和磁铁矿的嵌布粒度比较细,因而,确定适宜的磨矿细度和选择性磨矿是必要的;其次,加强选别工艺研究,从而提高目的金属的选矿技术指标。

2 选矿方案论证

鉴于东沟钼矿床属于单一钼矿床,其矿石技术加工性能表现出复杂性,但总体选矿方案采用国内外通常采用的浮选方案,但在工艺流程方面则采用不同的操作方法。

根据以上选矿难点的分析:1)由于在成矿过程中导致矿体断裂、断层错动等作用发生,致使某些辉钼矿的晶形变异,可浮性下降。同样,某些辉钼矿呈薄膜状结构极多,过粉碎和泥化,易在选别过程中流失;2)呈点状辉钼矿被包裹在脉石矿物中不易解离;3)影响钼精矿品位最大的因素是脉石矿物的结构和性质。试验样品中含有大量的泥化硅酸盐、铝硅酸盐和硫酸盐矿物,还含有片状的绢云母、层状的滑石、粒状萤石等。这些脉石矿物以及泥化了的呈粘土状甚至粘泥状的硅酸盐矿物,都会影响辉钼矿的浮选过程,并很容易混入到钼精矿中,使钼精矿品位下降,这些技术难点和影响因素直接关系到选矿方案的制定、流程结构、药剂制度和工艺参数的优化等。

3 矿石可浮性试验

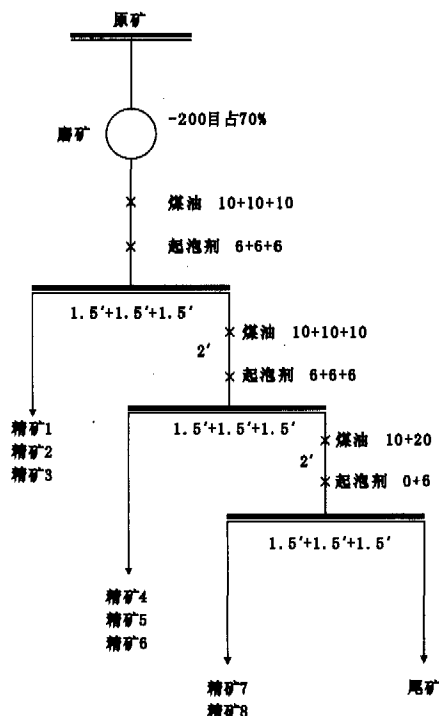


图3 矿物可浮性试验流程

试验样品中的目的矿物及其它相关矿物的可浮性是影响目的矿物浮选的非常重要的因素,为了解其可浮性及上浮状况,进行了矿物可浮性试验,试验流程及条件见图3。

试验结果:钼精矿产率0.20%,品位22.35%,回收率42.94%,上浮率92.23%。

试验结果表明,浮选初始阶段有大量的非目的矿物即脉石矿物上浮,致使其钼品位不高,然而在6 min时,这些易浮脉石矿物上浮基本完结,可见,脉石矿物的可浮性不亚于辉钼矿的可浮性。

4 粗选试验

4.1 捕收剂种类试验

煤油是辉钼矿浮选通常采用的捕收剂,为了提高钼的回收率,进行了丁胺黑药、煤油与丁胺黑药混用及单用煤油的选矿试验,结果证实,单用煤油即可获得钼精矿品位为3.94%的最好效果,添加丁胺黑药对钼上浮没有益处。

4.2 煤油添加地点试验

煤油是辉钼矿的有效捕收剂,但捕收效果如何,有时可能与添加地点的不同而有所区别;本试验分浮选机和球磨机两种地点分别试验,结果证明,其效果相当,也就是说,煤油作为捕收剂其添加地点没有选择性。

4.3 磨矿细度试验

采用五种磨矿细度分别观察,结果证实,随着磨矿细度的增加,钼回收率有所上升,但在-200目70%~80%条件下达到最佳。之所以如此,与辉钼矿的单体解离有关;根据各磨矿粒度下原矿单体解离度检查可知,在-200目70%时辉钼矿的单体解离度为80%,并且连生体仅为20%,就是说已经达到了有利于辉钼矿上浮的解离度和浮选粒度。

4.4 脱泥考察试验

考虑到滑石、碳质物、萤石、绢云母及泥质物等易浮脉石矿物的可浮性很好,有时先于辉钼矿上浮,如果预先将其选出,将给钼矿物的上浮造成有利的氛围,因此,脱泥考察试验成为必须工序。由表1考察试验结果可知,泥的产率小于1%,说明易浮脉石矿物量不是很大,而且泥中含钼高于原矿,同时没有为后续选钼带来益处,因此对试验矿石拟不采用脱泥技术。

4.5 煤油用量试验

试验结果,试验矿石对2号油需用量大些,其原因与脉石矿物组成有关,煤油用量60~100 g/t,暂

拟为 80 g/t。

表 1 脱泥考察试验结果表

A-22 用量 /g·t ⁻¹	产品名称	产率 /%	铝品位 /%	铝回收率 /%
15	泥	0.95	0.300	3.26
	粗精矿	3.04	1.520	52.83
20	泥	0.99	0.200	2.14
	粗精矿	3.50	1.200	45.31

4.6 石灰用量试验

为了抑制矿石中的黄铁矿等硫化物,进行了石灰用量试验,试验流程见图 4。试验结果:石灰的加入对铝的浮选影响很小,故确定粗选段不加石灰。

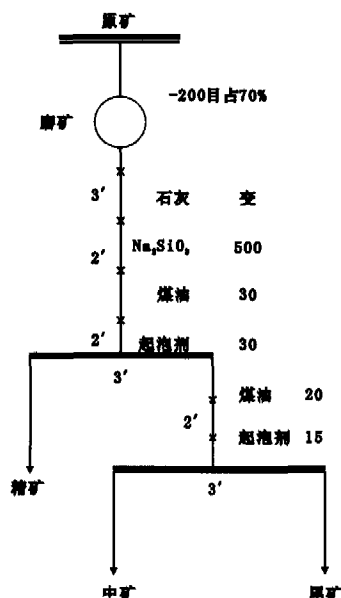


图 4 石灰用量试验流程

4.7 硅酸钠用量试验

试验结果说明,硅酸钠的加入有利于提高铝精矿品位,其加入量以 500 g/t 为最佳。

5 铝精选试验

5.1 再磨细度试验

因辉铝矿嵌布粒度较细,有部分呈微细粒包裹于石英中,在粗磨条件下难以获得合格铝精矿,为此进行了铝精矿再磨细度试验。试验说明,再磨细度以 -400 目 83.5% 为宜,所获得的铝精矿产率 0.28%,铝品位 26.32%,回收率 78.91%,接近了理想选别指标。

5.2 抑制剂种类试验

试验矿石中的硫化物除辉铝矿外,还有少量的黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等,在浮选过程中不断富集

在铝精矿中,影响铝精矿质量,故在精选段选择合适的硫化物抑制剂至关重要,为此进行了铝精选段抑制剂种类试验,试验结果见表 2。

表 2 抑制剂种类试验结果表

抑制剂/g·t ⁻¹	产品名称	产率	铝品位	回收率	品位/%	
		/%	/%	/%	Pb	Cu
Na ₂ S ₂ O ₃ 100、50、精Ⅲ 50	精矿	0.11	54.25	62.08	0.046	0.117
磷诺克斯、30、20、10	精矿	0.10	55.82	59.92	0.044	0.07
磷诺克斯+巯基乙酸钠 (两种配合)	精矿	0.087	58.51	51.43	0.034	0.039

试验结果可知,磷诺克斯是方铅矿与黄铜矿的有效抑制剂,巯基乙酸钠与磷诺克斯配合使用效果更佳。故铝精选段抑制剂选用二者混合使用;如果单用磷诺克斯,用量为 20 g/t 为宜,混合使用,则用磷诺克斯为 30 g/t,混合巯基乙酸钠为 10 g/t。

5.3 全开路试验

为考察铝精选条件是否合理,进行了铝精矿开路展开试验,得到铝精矿产率 0.03%,铝品位 55.37%,作业回收率 19.81%,说明铝精选开路展开试验结果基本上有一定的规律,铝精选条件原则上符合试验矿石性质,试验结果总体还是可以的。

5.4 铝浮选闭路流程试验

在铝粗选试验、精选试验、精选开路展开试验的基础上进行参数优选和必要的工艺条件调整后,进行了最后一道工艺流程—铝浮选闭路流程试验,试验结果见表 3。

表 3 闭路试验结果表

产品名称	产率/%	铝品位/%	回收率/%
铝精矿	0.157	51.08	84.24
尾矿	99.843	0.0150	15.76
原矿	100	0.0952	100

6 结 语

6.1 铝精矿的物质组成

除铝含量达 51.08% 外,尚有少量的铅 0.044%、铜 0.114%、氧化钙 0.65%。在显微镜下观察,除辉铝矿外,还有少量的硫化矿物和脉石矿物,其中金属矿物有黄铁矿、黄铜矿和方铅矿等,少量的脉石矿物主要是硅酸盐和铝硅酸盐的泥质物。

6.2 选矿工艺流程概述

经过一系列的选矿试验的探索和研究,找出了提高铝浮选指标的新途径。

1)在钼粗选段经过药剂的组合,强化辉钼矿浮选,在70% -200 目条件下,尽量使辉钼矿与脉石矿物解离,保证了钼的回收率。

2) 设置了钼粗精矿再磨作业, 保证了辉钼矿有较高的单体解离度, 有利于辉钼矿的浮选。

3) 在再磨前设置两段精选作业。因钼粗精矿中含有一定量的矿泥,更有一部分可浮性好的黄铁矿与绢云母等脉石矿物互含,经再磨矿后将使矿泥进一步增加,严重影响下一步对钼精矿品位的提高,必须再磨前除之。

4) 选用了磷诺克斯与巯基乙酸钠,有效地抑制了黄铜矿、方铅矿等硫化矿物,从而保障了钼精矿的质量。

5)采用浮选方案,在-200目70%条件下浮选得出钼粗精矿,然后对钼粗精矿再磨,经五次精选获得了钼精矿品位51.08%,钼回收率84.24%的选别指标。

6) 该试验取得的选别指标达到了 GB3200-82 的特级品标准, 为特大型斑岩型单一钼矿床的选矿工艺流程找出了一条新的途径, 为该钼矿的开发利用提供了可靠的技术依据。

参考文献

- [1] 北京矿冶研究总院. 汝阳东沟钼矿北矿区矿石选矿工艺试验研究报告[R]. 2004.
- [2] 西北有色地质研究院. 河南汝阳东沟钼矿选矿工艺试验研究报告[R]. 2005.

专利名称：由苯直接氧化胺化一步合成苯胺的催化剂制备方法

专利申请号: 200410021636.0

公开号: CN1555921

申请日：2004.01.09

公开日：2004.12.22

申请人：四川大学

本发明涉及一种用于由苯直接氧化胺化一步合成苯胺的催化剂制备方法,催化剂是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,以镍、铜、钒、锰、钴、铈中的两种或三种作为催化剂活性组分,经浸渍、焙烧等处理而获得的。在由苯直接氧化胺化一步合成苯胺中,该催化剂在较温和的反应条件(常压、低于 373 K)下具有较高活性和选择性,而且制备原料廉价易得、成本低,制备方法简单。

(冶专)

专利名称：一种钴钼系 CO 耐硫变换催化剂、其载体及其制备方法

专利申请号: 03123765.7

公开号: CN1548228

申请日：2003.05.20

公开日: 2004.11.24

申请人：魏海；梁足培

本发明公开了一种钴钼系 CO 耐硫变换催化剂,载体组分为 $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ 、 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或拟薄水铝石中的一种或任何两种混合物;活性组分为钴的氧化物和钼的氧化物;制备方法为:

a) 载体的制备: 将载体物料中添加活性助剂, 进行

混合;然后加入高效助挤剂进行捏合;最后挤条后进行焙烧,制得载体;b)将含有活性组分钴和钼和碱金属共浸液浸渍所述的载体,然后干燥或焙烧制得催化剂;本发明制得的催化剂可在1~5.0 MPa的压力范围内使用,强度及强度稳定性、抗粉化能力和在不同温度下的变换活性高于一般工业催化剂。

(治专)

专利名称：富氢条件下一氧化碳选择性氧化催化剂

专利申请号: 03131135.0

公开号:CN1548368

申请日:2003.05.13

公开日:2004.11.24

申请人:中国科学院生态环境研究中心

本发明提供一种用于富氢条件下一氧化碳选择性氧化催化剂,使用较少量的贵金属,获得更高的低温一氧化碳的氧化活性和选择性。该催化剂由担载在多孔性无机物载体上的贵金属组分和其他金属组分构成。其特征在於,前述贵金属组分可以是下列的贵金属群中至少一种,前述其他金属组分可以是下列的其他金属群中至少一种。贵金属群:铂、钨、金、铑、钼;其他金属群:铁、钛、钴、钡、锡、钨、锌、铜、铈、镧。本发明的催化剂贵金属含量低,并可有效应用于一氧化碳在富氢气氛下的选择性氧化。本发明的催化剂的活性起始温度低,使用温度范围宽,可在80~180℃间有效工作。本发明的催化剂在有效工作温度区间内氧的选择性可高达80%~90%,即在有效去除一氧化碳的同时,氢气的消耗极少。

(治专)